

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : C08G 18/62, C09D 151/08	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 96/38490 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 5. December 1996 (05.12.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02153 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Mai 1996 (25.05.96) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 19 807.7 31. Mai 1995 (31.05.95) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Homannstrasse 28, D-48167 Münster (DE). BORGHOLTE, Harald [DE/DE]; Goebenstrasse 34, D-48151 Münster (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, D-48308 Senden (DE). RUBBERT, Bernhard [DE/US]; 25446 Wykeshire, Farmington Hills, MI 48336 (US). HALLMANN, Olaf [DE/DE]; Burgwall 4, D-48165 Münster (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

**(54) Title:** COATING AGENT BASED ON A HYDROXYL GROUP-CONTAINING POLYACRYLATE RESIN AND ITS USE IN PROCESSES FOR PRODUCING A MULTICOAT PAINT SYSTEM**(54) Bezeichnung:** BESCHICHTUNGSMITTEL AUF DER BASIS EINES HYDROXYLGRUPPENHALTIGEN POLY-ACRYLATHARZES UND SEINE VERWENDUNG IN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCICHTLACKIERUNG**(57) Abstract**

The present invention concerns a coating agent comprising: (A) at least one hydroxyl group-containing polyacrylate resin; (B) at least one isocyanate cross-linking agent; and optionally (C) at least one hydroxyl group-containing polyester-modified polyacrylate resin. The invention is characterized in that the polyacrylate resin (A) can be obtained by polymerizing: (a1) at least one substantially carboxyl group-free (meth)acrylic acid ester; (a2) at least one copolymerizable hydroxyl group-containing monomer which is different from (a3); (a3) at least one reaction product comprising acrylic acid and/or methacrylic acid with the glycidyl ester of a monocarboxylic acid branched in the  $\alpha$  position and with 5 to 18 carbon atoms per molecule; (a4) optionally a monomer containing at least one carboxyl group; (a5) at least one polysiloxane macromonomer with a number average molecular weight of between 1,000 and 40,000 and on average between 0.5 and 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule or with on average between 0.5 and 2.5 epoxide groups per molecule; (a6) at least one vinyl aromatic compound; and (a7) optionally at least one further, substantially carboxyl group-free monomer. The monomers are selected in terms of type and amount such that the polyacrylate resin (A) has the desired OH number and acid number, the amount of (a5) being less than 5 wt.-%.

**(57) Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, enthaltend (A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz, (B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel sowie ggf. (C) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges, polyestermodifiziertes Polyacrylatharz, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) erhältlich ist, indem (a1) mindestens ein im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)Acrylsäureester, (a2) mindestens ein copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, hydroxylgruppenhaltiges Monomer, (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, (a4) ggf. ein mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Monomer, (a5) mindestens ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül, (a6) mindestens ein Vinylaromat und (a7) ggf. mindestens ein weiteres, im wesentlichen carboxylgruppenfreies Monomer polymerisiert werden, wobei die Monomeren in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an (a5) weniger als 5 Gew.-% beträgt.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Amenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschichtungsmittel auf der Basis in s hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes und seine Verwendung in Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und

10

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierung.

15

Insbesondere an Überzugsmittel, die im Bereich der Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, werden sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt. So müssen diese Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $\leq 80^{\circ}\text{C}$ ) aushärtbar sein und dabei bereits nach weniger als 7 h staubtrocken und klebfrei sein. Ferner ist eine gute Lösemittelbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abklebfestigkeit, Vergilbungsbeständigkeit, Schleifbarkeit und niedrige Eigenfarbe der resultierenden Beschichtungen gefordert. Darüber hinaus müssen die Beschichtungen überlackierbar sein, um so zu gewährleisten, daß auch Lackschäden im angrenzenden Bereich und im Bereich der Reparaturlackierung ausgebessert werden können.

20

25

30

Insbesondere im Bereich der Großfahrzeuglackierung, wie z.B. der Lackierung von Lkw-Aufbauten, ist die Abklebefestigkeit der resultierenden Beschichtungen von Bedeu-

35

tung. Bei Großfahrzeugen werden nämlich üblicherweise Schriftzüge aufgebracht, zu deren Auftragung das Abkleben des angrenzenden Bereichs erforderlich ist. Bei einer unzureichenden Abklebefestigkeit müssen die Markierungen durch aufwendiges Schleifen und Polieren von Hand entfernt werden, was mit einem erheblichen Kostenaufwand verbunden ist.

Aus der DE-A-41 24 167 sind nun Klarlacke für die Automobillackierung bekannt, die als Bindemittel Copolymerisate enthalten, bei denen 9 bis 20 Gew.-% eines methoxyfunktionellen Polysiloxans einkondensiert sind. Diese aus der DE-A-41 24 167 bekannten Klarlacke weisen jedoch aufgrund des hohen Anteils an Polysiloxan den Nachteil auf, daß der Decklackstand bzw. der Verlauf der Klarlacke negativ beeinflußt wird.

Ferner sind aus der EP-A-603 561 Überzugsmittel bekannt, die als Bindemittel Copolymerisate enthalten, bei denen 3 bis 40 Gew.-% eines  $\alpha,\omega$ -hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktionellen Polysiloxans einpolymerisiert sind.

Weiterhin ist aus der JP-A 2-163177 ein Überzugsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Polyisocyanaten bekannt, das insbesondere als Bautenanstrichmittel eingesetzt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich dabei durch eine verbesserte Witterungsstabilität aus, die durch Einpolymerisieren von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Polysiloxanmakromonomers in das hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat erzielt wird. Die Verwendung eines Umsetzungsproduktes aus Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül als Monomerkomponente zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate ist in dieser Schrift jedoch nicht beschrieben.

Diese aus der JP-A 2-163177 bekannten Beschichtungsmittel weisen insbesondere den Nachteil auf daß, der Decklackstand bzw. Verlauf der beschriebenen Beschichtungsmittel durch den hohen Siloxangehalt der als Bindemittel  
5 eingesetzten Copolymerisate negativ beeinflußt wird.

Aus der US-A 4,754,014 sind Beschichtungsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten, die mit Polysiloxanmakromonomeren modifiziert werden, bekannt. Die Polysiloxanmakromonomere werden herge-  
10 stellt durch Umsetzung eines hydroxyfunktionellen Polysiloxans mit einem epoxyfunktionellen Acrylat.

Diese aus der US-A-4,754,014 bekannten Beschichtungsmittel weisen eine hohe Flexibilität auf und sind somit besonders für die Lackierung von Kunststoffmaterialien, wie z.B. Stoßstangen, geeignet. Diese Beschichtungsmittel unterscheiden sich von den Beschichtungsmitteln der vorliegenden Anmeldung insbesondere dadurch, daß die  
15 Verwendung eines Umsetzungsproduktes aus Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül als Monomerkomponente zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate in dieser Schrift nicht beschrieben ist.  
20  
25

Aus der EP-B-175092 ist es schließlich bekannt, daß die Verlaufseigenschaften sowie die Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit von Beschichtungen dadurch verbessert  
30 werden können, daß den Beschichtungsmitteln polyethergruppenfreie, polyestermodifizierte Siloxane zugesetzt werden. Der Einsatz von polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Polysiloxanmakromonomeren zur Modifizierung von Bindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten ist in der EP-B 175092 nicht beschrieben.  
35

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzen und Isocyanatvernetzern zur Verfügung zu stellen, die zu überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten Witterungsbeständigkeit sowie einer guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit führen. Um für den Bereich der Autoreparaturlackierung einsetzbar zu sein, sollten die Beschichtungsmittel ferner bei niedrigen Temperaturen härtbar sein und dabei bereits nach möglichst kurzer Zeit zu staubtrockenen und klebfreien Oberflächen führen. Weiterhin sollten die Überzugsmittel schleifbar sein, eine Überlackierbarkeit auch ohne Anschleifen besitzen und eine gute Abklebfestigkeit und Spritznebelaufnahme haben.

Schließlich sollten die o.g. Eigenschaften auch erreicht werden, wenn die Beschichtungsmittel bei niedrigen Temperaturen von ca. 8 bis 12 °C appliziert werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Beschichtungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel,

gelöst. Das Beschichtungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinisiators

(a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7)

copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

- 5        (a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7)  
copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes,  
ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens  
eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im  
wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein  
10        Gemisch aus solchen Monomeren,
- (a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure  
und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester  
einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure  
15        mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle  
des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge  
Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während  
oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem  
Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten  
20        Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül  
umgesetzt wird,
- (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro  
Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5),  
25        (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch  
ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus  
solchen Monomeren,
- (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmitt-  
30        leren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und  
im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten  
Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel  
0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül oder ein  
Gemisch aus solchen Monomeren,  
35

- (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- 5 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 10 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das
- 15 Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden

20 und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierung.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß die

25 erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine sehr gute Abklebe- und Lösemittelbeständigkeit aufweisen, ohne daß der Decklackstand gegenüber herkömmlichen Beschichtungsmitteln verschlechtert wird. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel den Vorteil auf,

30 daß sie einen guten Oberflächenslip und eine gute Härte haben. Vorteilhaft ist ferner die verbesserte Witterungsbeständigkeit der Beschichtungsmittel.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestand-

35 teile der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel näher erläutert.



Bevor die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzen-  
den Polyacrylatharze näher beschrieben wird, werden  
zwei Begriffserklärungen vorausgeschickt:

5

1. Als Abkürzung für "Methacrylsäure oder Acryl-  
säure" wird gelegentlich (Meth)acrylsäure ver-  
wendet.

10

2. Die Formulierung "im wesentlichen carboxylgrup-  
penfrei" soll ausdrücken, daß die Komponenten  
(a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) einen  
geringen Carboxylgruppengehalt (höchstens aber  
soviel, daß ein aus diesen Komponenten herge-  
stellten Polyacrylatharz eine Säurezahl von höch-  
stens 10 mg KOH/g hat) aufweisen können. Es ist  
aber bevorzugt, daß der Carboxylgruppengehalt der  
Komponenten (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7)  
so niedrig wie möglich gehalten wird. Besonders  
bevorzugt werden carboxylgruppenfreie (a1), (a2),  
(a3), (a5), (a6) und (a7) Komponenten eingesetzt.

15

20

25

Es ist erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmit-  
tel als Bindemittel ein hydroxylgruppenhaltiges, mit  
den Polysiloxanmakromonomeren modifiziertes Polyacry-  
latharz enthalten.

30

Für die Modifizierung des Polyacrylatharzes sind Polysi-  
loxanmakromonomere geeignet, die ein zahlenmittleres  
Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von  
2.000 bis 10.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt  
0,5 bis 2,0, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen  
pro Molekül oder im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 1,0  
bis 2,0, Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

35

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren (a5) zur Modifizierung der Polyacrylatharze (A) beträgt weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren.

Die Verwendung derartiger Polysiloxanmakromonomerer führt zu einer deutlich verbesserten Abklebebeständigkeit und Lösemittelbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyacrylatharz (A) ist erhältlich, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

(a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge

5 Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

10 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

15 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

20 (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und

25 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

30 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes  
35 eingesetzten Monomeren, beträgt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxylgruppenfreie Ester der  
5 (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-,  
10 Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat, genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1)-Komponente eingesetzt, die zu mindestens 20 Gew.-% aus n-Butyl-und/oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat  
15 bestehen.

Als Komponente (a1) können auch Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von vorzugsweise 550  
20 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate eingesetzt werden.

Als Komponente (a2) können mit (a1), (a3), (a4), (a5),  
25 (a6) und (a7) copolymerisierbare und von (a3) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden  
30 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid  
35 erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacryl-

säure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw.  $\epsilon$ -Caprolacton-modifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt.

Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 C-Atomen pro Molekül, können auch eingesetzt werden.

Ferner können als Komponente (a2) auch olefinisch ungesättigte Polyole eingesetzt werden. So kann als Komponente (a2) zumindest teilweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt werden. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt in diesem Fall üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a7). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere (a2), insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2), eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a3) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

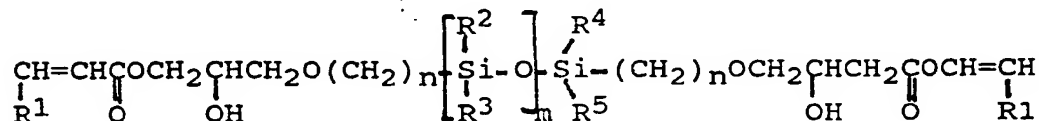
Als Komponente (a4) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a4) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (a4) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

Als Komponente (a5) geeignet sind Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 10.000, und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 2,0, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül oder im

Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 1,0 bis 2,0, Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

Geeignet sind beispielsweise die in der DE-OS 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 beschriebenen Polysiloxanmakromonomere. Ferner sind auch andere Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente (a5) Polysiloxanmakromonomere der folgenden Formel eingesetzt:



25

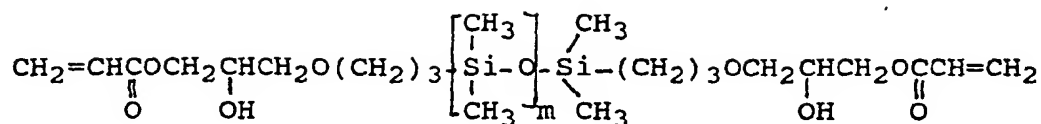
mit  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$  gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.

30  $n = 2$  bis 5, bevorzugt 3

$m = 8$  bis 80

Als Beispiel für ein derartiges Polysiloxanmakromonomer wird das  $\alpha, \omega$ -acryloxyorganofunktionelle Polydimethylsiloxan der Formel

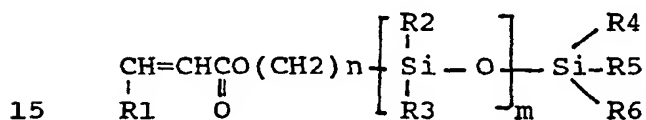
35



5

mit  $m \approx 30$  bis 50 eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Polysiloxanmakromonomer ein acryloxyorganofunktionelles Siloxan mit einer  
10 Acryloxyfunktionalität  $< 2$  eingesetzt. Als Beispiel sei ein Polysiloxan der folgenden Formel genannt:

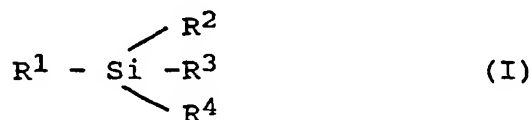


15

in welcher  $m \approx 8$  bis 80 und  $n = 1$  bis 5 bedeutet und  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste  
20 mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder einen Phenylrest und  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  einen Halogenrest oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe bedeuten.

25 Bevorzugt werden als Komponente (a5) auch Polysiloxanmakromonomere eingesetzt, die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)

30



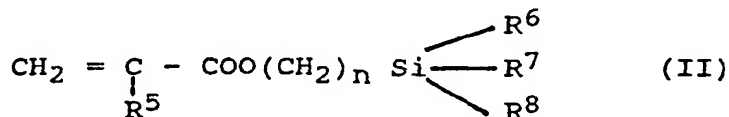
35

in welcher  $\text{R}^1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt und  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils für einen Halogenrest oder



einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt durch die Formel (II)

5



10 in welcher R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils für Halogen, OH- oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> oder R<sup>8</sup> OH- oder eine Alkoxygruppe ist und n eine ganze Zahl  
15 von 1 bis 6 darstellt.

Beispiele für geeignete Verbindungen (1) und (2) sind in der WO 92/22615 auf Seite 13, Zeile 18 bis Seite 15, Zeile 9, genannt.

20

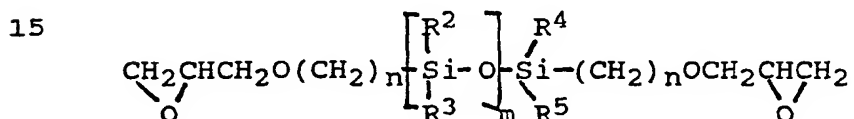
Die Reaktion zwischen den Verbindungen (1) und (2) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die  
25 Hydrolyse der Alkoxygruppen dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu den Dehydratisierungsreaktion eine dealkohalisierende Kondensation. Falls die Verbindungen (1) oder (2) Halogenreste  
30 enthalten, wird die Reaktion zwischen (1) und (2) bewerkstelligt durch Dehydrohalogenierung.

Die Bedingungen, unter denen die Reaktion zwischen der Verbindung (1) und der Verbindung (2) durchgeführt  
35 wird, sind ebenfalls in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer

WO 92/22615 auf der Seite 15, Zeile 23, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben.

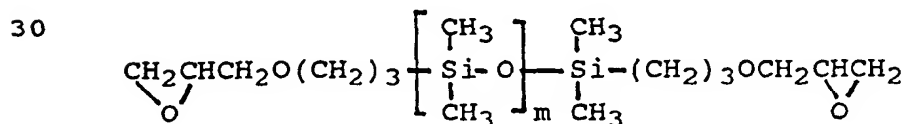
Besonders bevorzugt wird als Komponente (a5) das im Handel unter der Bezeichnung AK 5 der Firma Toagosei Chemical Industries Co., Ltd. ( in Deutschland vertreten durch die Firma Marubeni) erhältliche Polysiloxanmakromonomer mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit einer Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5.000 eingesetzt.

Geeignet sind ferner auch epoxyfunktionelle Polysiloxanmakromonomere der folgenden Formel:



mit  $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  = gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.  
 $n = 2$  bis 5, bevorzugt 3  
 $m = 8$  bis 80.

Besonders bevorzugt wird das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan der Formel



mit  $m = 50$  und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900 eingesetzt. Dieses Polysiloxanmakromonomer ist bei-

spielsweise unter der Bezeichnung Versuchsprodukt TEGOMER® E-Si 2530 der Firma Th. Goldschmidt im Handel erhältlich.

- 5 Als Komponente (a5) geeignet sind ferner auch die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte: Polysiloxanmakromonomer AK 30 der Firma Toagosei Chemical Industries Co., Ltd. (in Deutschland vertreten durch die Firma Marubeni) sowie verschiedene, unter den
- 10 Bezeichnungen TEGOMER® E-Si und TEGOMER® V-Si vertriebene Produkte der Firma Th. Goldschmidt.

- Als Komponente (a6) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrole, wie  $\alpha$ -Methylstyrole, Chlorstyrole, o-, m- und p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und Vinyltoluol, eingesetzt, wobei bevorzugt Vinyltoluole und insbesondere Styrol eingesetzt werden.
- 15

- 20 Als Komponente (a7) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten
- 25 Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a7) werden vorzugsweise Alkoxyalkylacrylate und -methacrylate, mono- und polycyclische aliphatische Ester der Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, vorzugsweise Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylat, insbesondere 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat und/oder 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Vinylester sowie Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, ausgenommen Alkylester der Acryl-
- 30
- 35

und Methacrylsäure, wie z.B. Alkylester der Croton-, Isocroton- und Maleinsäure, eingesetzt.

Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

- 5  
a1) 5 bis 74 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a1),  
(a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, der Komponente (a2),  
10 (a3) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a3),  
(a4) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, der Komponente (a4),  
(a5) weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3  
15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, der Komponente (a5),  
(a6) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a6) und  
20 (a7) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a7),  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a7) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) weisen üblicherweise eine OH-Zahl von 60 bis 200, bevorzugt von 100 bis 160 mgKOH/g, eine Säurezahl von 1 bis 60, bevorzugt 1 bis 15 mgKOH/g sowie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000, bevorzugt von 1.500 bis 4.000, jeweils gelpermeationschromatographisch bestimmt gegen Polystyrolstandard, auf.  
30

- Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens  
35 eines Polymerisationsinitiators. Als organische Löse-

mittel und Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Solvent Naphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höher-siedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Alkohole, Ether und Ester, wie z.B. Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, 2-Hydroxypropionsäureethylester und 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat und ähnliche, genannt.

Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. t-Butylperethylhexanoat, Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 160°C, durchgeführt. Bevorzugt werden als Lösemittel Shellsol® A, Solvent Naphtha® und Butylacetat eingesetzt.

Zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) werden bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-% der Gesamtmenge der Komponente (a3) zusammen mit einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben und auf die jeweilige Polymerisationstemperatur aufgeheizt. Die übrigen Monomeren werden dann bei der Polymerisationstemperatur gleichmäßig zudosiert. Werden als Kom-

ponente (a5) Polysiloxanmakromomere mit einer geringen Reaktivität eingesetzt (Funktionalität  $< 2$ ), so werden ebenfalls bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-%, der Gesamtmenge dieses Polysiloxanmakromonomers (a5) in die Vorlage gegeben.  
Werden dagegen Polysiloxanmakromomere (a5) mit einer höheren Reaktivität eingesetzt (Funktionalität  $> 2$ ), so werden diese Polysiloxanmakromomere bevorzugt zusammen mit den übrigen Monomeren zugegeben.

10

Dieses spezielle Polymerisationsverfahren fördert, wie angenommen wird, die Copolymerisation und reduziert die Homopolymerisation der Einzelkomponenten. Zusätzlich werden Copolymerisate mit einem sehr niedrigen Restmonomergehalt erhalten, die klare Lösungen mit einem hohen Festkörpergehalt ergeben.

15

Bei der Polyisocyanatkomponente (B) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.

30

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiiso-

35

cyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat,  $\omega,\omega'$ -Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methanhexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat,  $\omega,\omega'$ -Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, aber auch Triisocyanate, wie 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan. Bevorzugt werden, ggf. in Kombination mit den o.g. Isocyanaten, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urettdiongruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (B) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Komponente (A) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 15 bis 45 Gew.-% des Acrylatharzes (A) und 6 bis 20 Gew.-% des Vernetzungsmittels (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt der Komponenten (A) und (B).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf. ein oder mehrere weitere hydroxylgruppenhaltige, polyestermodifizierte Polyacrylatharze enthalten, wodurch beispielsweise die Lösemittelbeständigkeit und die Härte der resultierenden Beschichtung weiter verbessert werden. Diese polyestermodifizierten Polyacrylatharze (C) werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt des Bindemittels, eingesetzt.



Als Beispiel für derartige polyestermodifizierte Polyacrylatharze (C) seien die in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-40 24 204 beschriebenen, in Gegenwart  
5 eines Polyesters hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharze (C) genannt. Wegen Einzelheiten sei auf die DE-A-40 24 204, insbesondere die Seite 3, Zeile 18, bis Seite 7, Zeile 53, verwiesen. Geeignet sind außerdem andere polyestermodifizierte Polyacrylatharze  
10 (C), die in Gegenwart von Polyestern auf Basis üblicher Di- und Polycarbonsäuren, Di- und Polyole sowie ggf. üblicher Monocarbonsäuren und/oder üblicher Monoole hergestellt worden sind, insbesondere aber polyestermodifizierte Polyacrylatharze, welche, bezogen auf das  
15 jeweilige Harz, aus 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyesters und 40 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylats bestehen, wobei zumindest ein Anteil der Polyacrylate in Gegenwart der Polyester hergestellt worden ist, die Polyester eine  
20 OH-Zahl von 90 bis 130 mg KOH/g, eine Säurezahl von weniger als 10 mg KOH/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1300 bis 3500 und eine Polydispersität oder Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 5 bis 50 aufweisen und die Polyacrylate Hydroxyethylmethacrylat  
25 und/oder 4- und/oder 3-Hydroxy-n-butyl-(meth)acrylat einpolymerisiert enthalten und eine OH-Zahl von 50 bis 150 mg KOH/g und eine Säurezahl von 0 bis 10 mg KOH/g aufweisen.

30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ferner ggf. ein oder mehrere weitere hydroxylgruppenhaltige Harze enthalten, wodurch beispielsweise die Lösemittelbeständigkeit und die Härte der resultierenden Beschichtung weiter verbessert werden. Beispielsweise  
35 können sie weitere, von dem obenbeschriebenen Acrylatharz (A) verschiedene, hydroxylgruppenhaltige Acrylat-

harze und/oder Polykondensationsharze (insbesondere Polyester) enthalten.

5 Üblicherweise werden diese weiteren Bindemittel in einer Menge von 0 bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt des Bindemittels, eingesetzt.

10 Beispiele für solche geeigneten weiteren Bindemittel sind beispielsweise die im Handel unter dem Namen Macrynal® SM 510 und SM 513 der Firma Hoechst erhältlichen Polyacrylatharze.

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ferner ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

20 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher substituierte Aromaten, wie z.B. Solvent Naphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende  
25 aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B. Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat u.ä..

30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf. außerdem noch übliche Pigmente und/oder Füllstoffe in üblichen Mengen enthalten. In diesem Fall werden die Füllstoffe und/oder Pigmente bevorzugt in einer Menge  
35 von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittel, enthalten. Beispiele für  
5 geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel und  
10 ggf. Füllstoffe.

Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der  
15 einzelnen Komponenten.

Diese Beschichtungsmittel können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug  
20 gehärtet wird.

Die Aushärtung dieser Beschichtungsmittel erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, bevorzugt bei leicht erhöhter Temperatur, vor-  
25 teilhafterweise bei Temperaturen unterhalb von 120°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C sowie bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 60°C. Die Beschichtungsmittel können aber auch unter Einbrennbedingungen, d.h. bei Temperaturen von mindestens 120°C,  
30 gehärtet werden.

Als Substrate eignen sich insbesondere Metalle sowie Holz, Kunststoff, Glas u.ä..

35 Aufgrund der kurzen Härtingszeiten und niedrigen Härtingstemperaturen werden die erfindungsgemäßen Be-

schichtungsmittel bevorzugt für die Autoreparatur-  
lackierung, die Lackierung von Großfahrzeugen und Lkw-  
Aufbauten verwendet. Sie können aber - je nach einge-  
setztem Vernetzer - auch für die Automobilserienlackie-  
5 rung eingesetzt werden.  
Des weiteren eignen sie sich als Klarlack sowie  
insbesondere als pigmentierter Decklack.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch  
ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen  
schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer  
Substratoberfläche, bei dem

- 15 (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratober-  
fläche aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein  
Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basissschicht ein transparenter  
Decklack, der
- 20 (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und  
(B) ein Vernetzungsmittel  
enthält, aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislacksschicht und Decklacksschicht zusammen  
gehärtet werden,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack das erfin-  
dungsgemäße Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

Die in diesem Verfahren eingesetzten Basislacke sind  
bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu  
30 werden. Beispiele für geeignete Basislacke sind auch  
die in der DE-OS 41 10 520, DE-OS 40 09 000, der DE-OS-  
40 24 204, der EP-A-355433, der DE-OS 35 45 618, der  
DE-OS 38 13 866 und der nicht vorveröffentlichten deut-  
schen Patentanmeldung P 42 32 717.2 beschriebenen  
35 Basislacke.

- Geeignet sind außerdem die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 43 27 416.1 beschriebenen Basislacke, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 40.000 - 200.000 und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n > 8$  enthalten und daß zur Herstellung des Polyesters mindestens 50 Gew.-% aromatische Dicarbonsäuren oder deren veresterungsfähige Derivate eingesetzt worden sind, wobei aber der Gehalt an Phthalsäureanhydrid maximal 80 Gew.-% beträgt und wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyesters eingesetzten Säurekomponenten bezogen sind.
- Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch oxidativ trocknende, pigmentierte oxidativ trocknende sowie pigmentierte 2K-Polyurethanlacke, die üblicherweise im Bereich der ggf. einschichtigen Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, überlackiert werden.
- Auch in diesem Falle werden Beschichtungen mit den gewünschten vorteilhaften Eigenschaften erhalten. In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind Gewichtsangaben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

#### I.1. Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharze E1 bis E3 und V1

- Die Herstellung der Acrylatcopolymerisate erfolgte jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und einem Initiatorzulauf. Die jeweils in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden eingewogen und dann die Vorlage auf 145 °C aufgeheizt.

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen, innerhalb von 4 h wird der Monomerezulauf gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 4,5 h wird der Initiatorzulauf gleichmäßig zudosiert. Der Initiatorzulauf endet 30 min nach Ende des Monomerezulaufs. Während der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 142 - 145 °C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 70 %. Anschließend wird die Temperatur auf 120°C gesenkt und das Acrylatharz mit der angegebenen Lösemittelmischung auf 54 % Festkörper angelöst.

In die Vorlage werden die jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen Shellsol A ® (handelsübliches, aromatisches Lösemittelgemisch mit einem Siedebereich von 165 bis 185 °C der Firma Shell Chemie), die jeweils in Tabelle 1 angegebene Menge an Siloxanmonomer sowie die in der Tabelle 1 angegebene Menge des handelsüblichen Glycidylesters der Versaticsäure (Handelsprodukt Cardura E 10 ® der Firma Shell Chemie) eingewogen. In den Monomerezulauf werden die jeweils in der Tabelle 1 angegebenen Mengen Methylmethacrylat, Styrol, OH-Monomer, Acrylsäure und Mercaptoethanol eingewogen.

In den Initiatorzulauf werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen Di-tert. Butylperoxid und Xylol eingewogen.

Die zur Anlösung des Acrylatharzes eingesetzte Lösemittelmischung weist folgende Zusammensetzung auf:

334	Teile	Xylol
1429	Teile	Butylacetat
60	Teile	Butoxyl (handelsübliches Lösemittel der Firma
		Acetat des 2-Methoxybutanols-

128 Teile Butylglykolacetat

### I.2. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen

#### 5 Acrylatharzes V2

Die Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes V2 erfolgt analog zur Herstellung der Acrylatharze E1 bis E3 und V1, allerdings mit dem Unterschied, daß  
10 die nach der Nachpolymerisation erhaltene Acrylatharz-  
lösung einen Festkörpergehalt von  $50 \pm 2$  % aufweist.  
Ein Zusatz der Lösemittelmischung war daher nicht  
erforderlich.

15

### I.3. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen

#### Acrylatharzes V3

Die Herstellung des Acrylatcopolymerisates V3 erfolgte  
20 jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel  
mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und  
einem Initiatorzulauf. Die jeweils angegebenen Kompo-  
nenten werden eingewogen und dann die Vorlage auf  $110^{\circ}\text{C}$   
aufgeheizt.

25

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen;  
innerhalb von 3 h wird der Monomerenzulauf gleichmäßig  
zudosiert; innerhalb von 3.5 h wird der Initiatorzulauf  
gleichmäßig zudosiert. Der Initiatorzulauf endet 30  
30 Minuten nach Ende des Monomerezulaufes. Während der  
Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf  $110^{\circ}\text{C}$   
gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die  
so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von  
50  $\pm$  2 %.

35

Das auf diese Weise erhaltene Polyacrylatharz hat einen Festkörper von 51,2 %, eine Säurezahl von 9.6 gKOH/g, eine Viskosität von 60 dPa·s (original) und eine Hydroxylzahl von ca. 128.

5

Vorlage:

955.5	Teile	Xylol
409.5	Teile	Butylacetat

10

Monomerenzulauf A:

37.7	Teile	Siloxanmakromonomer AK 5® (Produkt der Marubeni) (40 %ig in Methylethylketon/Toluol)	
15	615	Teile	Methylmethacrylat
	225	Teil	Hydroxylethylmethacrylat
	630	Teile	n-Butylmethacrylat
	15	Teile	Acrylsäure

20

Initiatorzulauf:

25	37.5	Teile	tert.-Butylcumylperoxid
	150	Teile	Xylol

#### I.4. Herstellung eines polyestermodifizierten

30

#### Acrylatharzes

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 796 Teile Trimethylolpropan, 540 Teile Isononansäure, 821 Teile Phthalsäureanhydrid und 83 Teile Xylol gegeben und langsam aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur

35



von max. 190 °C bis zu einer Säurezahl von 15 mgKOH/g und einer Viskosität 5,3 dPa·s (60 %ig in Xylol) kondensiert. Anschließend wird gekühlt und bei 130°C mit 910 Teilen Shellsol® A angelöst sowie weiter auf Raumtemperatur gekühlt.

Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 66,5 %, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g, eine (theoretische) OH-Zahl von 104 mg KOH/g und eine Viskosität von 22 dPa·s (original). Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  beträgt 1.241, das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  beträgt 5.843 und die Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  beträgt 4,71 (jeweils gelpermeations-chromatographisch bestimmt gegen Polystyrolstandard).

Die Herstellung des Acrylatcopolymerisats erfolgte in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, einem Monomerenzulauf und einem Initiatorzulauf. Die unten angegebenen Komponenten werden in die Vorlage eingewogen und dann die Vorlage auf 165 °C aufgeheizt.

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen, innerhalb von 4 h wird der Monomerenzulauf gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 5 h wird der Initiatorzulauf gleichmäßig zudosiert. Während der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 160 - 165 °C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 80 %. Anschließend wird die Temperatur auf 120°C gesenkt und das Acrylatharz mit Butylacetat auf 65 % Festkörper angelöst.

## Vorlage:

- 700 Teile des obenbeschriebenen Polyesterharzes  
70 Teile eines handelsüblichen Vinylesters der Versa-  
5 ticsäure (Handelsprodukt VeoVa 10 ® der Firma  
Shell Chemie)

## Monomerenzulauf:

- 10 350 Teile Styrol  
140 Teile Hydroxyethylmethacrylat und  
140 Teile Methylmethacrylat  
15

## Initiatorzulauf:

- 14 Teile Di-tert. Butylperoxid,  
20 44 Teile Shellsol® A (handelsübliches, aromati-  
sches Lösemittelgemisch mit einem Siede-  
bereich von 165 bis 185 °C) und  
25 25 Teile Xylol  
25

II. Herstellung der Beschichtungsmittel E1 bis E3 und  
V1 bis V3 (Vergleichsbeispiele)

II.1. Herstellung der Härterlösung

30

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten werden  
durch Mischen die Härterlösungen hergestellt:

- 4 Teile Katalysatorlösung<sup>1)</sup>  
35 50,6 Teile Desmodur® N 3390<sup>2)</sup>  
10,0 Teile Solventnaphta®

- 7,5 Teile Xylol  
1,5 Teile n-Butylacetat 98/100  
0,6 Teile Baysilon® Lackadditiv OL44<sup>3)</sup>  
14,0 Teile 1-Methoxypropylacetat-2  
5 11,0 Teile Butylglykolacetat

- 1) unter Punkt II.3. beschriebene Katalysatorlösung
- 10 2) Handelsübliches Polyisocyanat der Firma Bayer AG,  
eine 90%ige Lösung in Butylacetat/Solventnaphtha 1:1  
eines Trimerisats auf Basis Hexamethylen-diisocyanat  
mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca.  
700, einer durchschnittlichen Funktionalität zwischen  
15 3 und 4 und einem Uretidiongruppengehalt von  
maximal 5 %;
- 3) Handelsübliches Verlaufsmittel auf Basis eines poly-  
ethermodifizierten Methylpolysiloxans der Firma  
Bayer AG

20

## II.2. Herstellung eines Einstellzusatzes

25 Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten wird durch  
Mischen ein Einstellzusatz hergestellt:

	Xylol	15,0 Teile
	Solventnaphtha®	13,0 Teile
	Benzin 135/180	10,0 Teile
30	Butylglykolacetat	3,0 Teile
	n-Butylacetat 98/100	50,0 Teile
	1-Methoxypropylacetat-2	5,0 Teile
	Butoxyl	2,0 Teile
	Dipentene	2,0 Teile

35

### II.3. Herstellung einer Katalysatorlösung

1,0 Teile Dibutylzinndilaurat werden mit 50 Teilen Butylacetat 98/100 und 49 Teilen Xylol gemischt.

5

### II.4. Herstellung der Decklacke E1 bis E3 und V1 bis V3

Die Decklacke werden hergestellt, indem 40 Teile der oben beschriebenen Lösung des polyestermodifizierten Polyacrylatharzes und 3 Teile Butylacetat 98/100 vorgelegt und 6 Teile eines handelsüblichen organischen Rotpigments (Handelsprodukt Novopermrot® F2RK 70 der Firma Hoechst) zugegeben werden. Nun wird zunächst 10 min bei 2000 Umdrehungen/min dissolvert und anschließend unter Kühlung 180 min bei 4000 Umdrehungen/min auf eine Kornfeinheit nach Hegmann von  $< 10 \mu\text{m}$  vermahlen. Danach wird eine Mischung aus 4 Teilen Butylacetat 98/100, 20 Teilen des obenbeschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes E1 bis E3 bzw. V1 bis V3, 0,5 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin 292 der Firma Ciba Geigy), 0,5 Teile der obenbeschriebenen Katalysatorlösung und 26 Teile der oben beschriebenen Lösung des polyestermodifizierten Polyacrylatharzes zugegeben und mit einem Rührer (1000 Umdrehungen/min) homogenisiert.

Zur Herstellung der Decklacke werden jeweils 4 Vol.-Teile der so erhaltenen Mischung mit 1 Vol.-Teil der obenbeschriebenen Härterlösung und 1 Vol.-Teil des obenbeschriebenen Einstellzusatzes gemischt.

35

### II.5. Applikation der Decklacke

Der so erhaltene Decklack wird dann nach einer Ruhezeit von mindestens 16 h auf phosphatierte und gefüllerte Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen konventionellen Füller (Handelsprodukt Glasurit Grundfüller 283-1874 der Firma Glasurit GmbH, Münster) auf Basis eines epoxidgruppenhaltigen Bindemittels und eines aminofunktionellen Härters beschichtet und 1h bei Raumtemperatur zwischengetrocknet. Danach wird der Decklack in 2 Spritzgängen mit einer Zwischenablüftzeit von 15 min appliziert und 16 h bei 20°C getrocknet. Die Trockenschichtdicke beträgt 50 bis 60  $\mu\text{m}$ .

Die so beschichteten Bleche werden dann verschiedenen Prüfungen unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

### II.6 Herstellung von Klarlacken

Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind auch in Klarlackbeschichtungssystemen eingesetzt worden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der zur Herstellung der Acrylatharze eingesetzten Vorlage sowie des Monomeren- und Initiatorzulaufs in Gewichtsteilen

	V1	1	2	3	V2	V3
Vorlage:						
Shellsol A	1585	1537,75	1558	1585	1000	-
BuAc	-	-	-	-	408,5	409,5
Xylol	-	-	-	-	-	955,5
AK5	-	78,75	45	-	26,75	-
TEGOMER	-	-	-	15,75	-	-
Cardura	1125	1125	1125	1125	-	-

Fortsetzung Tabelle 1

	V1	1	2	3	V2	V3
Monomere						
AK 5	-	-	-	-	-	37,7
MMA	900	900	900	900	414	615
Styrol	1350	1318,5	1332	1334,25	585	-
HEMA	765	765	765	765	300	225
HPMA	-	-	-	-	180	-
n-BuMA	-	-	-	-	-	630
AS	360	360	360	360	10,5	15
Mercapt.	22,5	22,5	22,5	22,5	7,5	-
Initiator						
TBCP	99	99	99	99	33	37,5
Xylol	396	396	396	396	132	150

## Erläuterungen zu Tabelle 1

Cardura® E 10 = handelsüblicher Glycidylester der Versaticsäure

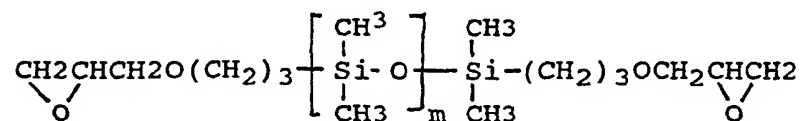
5

AK 5 = Handelsprodukt Siloxanmakromonomer AK 5 der Firma Marubeni, ein  $\alpha,\omega$ -acryloxyorganofunktionelles Polysiloxanmakromonomer mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit einer Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5.000.

10

TEGOMER® = TEGOMER® E-Si 2530 der Firma Th. Goldschmidt, handelsübliches  $\alpha,\omega$ -glycidylorganofunktionelles Polydimethylsiloxan der Formel

15



20 mit  $m = 50$  und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

HPMA = Hydroxypropylmethacrylat

25

MMA = Methylmethacrylat

AS = Acrylsäure

30 n-BuMA = n-Butylmethacrylat

BuAc = Butylacetat

Mercapt. = Mercaptoethanol

35

TBCP = tert.-Butylcumylperoxid



Tabelle 2: Kennzahlen der Acrylatharzlösungen

	FK (%)	SZ	OHZ	Visk. (dPa.s)
V1	54,5	9,6	125	8,8 (orig.)
1	55,0	9,5	125	9,4 (orig.)
2	54,6	9,2	125	9,3 (orig.)
3	53,9	9,4	125	9,1 (orig.)
V2	51,7	12,0	128	32 (orig.)
V3	51,2	9,6	128	60 (orig.)

Tabelle 3: Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtungen der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V8

Beispiel	Spritz- nebelauf- nahme	Verlauf	Lösemit- telbestän- digkeit	Abklebe- test Tesa	Abklebe- test Regu-Pak
V1	2	2	5	5	5
1	3	3-4	1	2	2
2	2	3	1-2	2	2
3	2	3	1-2	2	2
V2	4	5	2	3	3
V3	4	5	2	3	3

## Erläuterungen zu Tabelle 3

## Beschreibung der anzuwendenden Prüfmethoden:

5 Oberflächentrocknung-Abklebetest

Der Decklack wird nach Applikationsanweisung (2 Spritzgänge mit einer Zwischenablüftzeit von 5 min., Trockenfilmdicke: 50-60  $\mu\text{m}$ ) auf eine vorbereitete (gefüllerte) Stahlblechtafel (60cm x 50cm) appliziert.

Nach Trocknung 16 h bei 20°C wird ein Streifen Tesakrepp (5cm breit) und eine "Regupak"-Beschriftungsfolie aufgelegt.

Für ein definiertes Anpressen wird der Tesakreppstreifen mit der Anpreßrolle zweimal übergerollt und die "Regupak"-Folie blasenfrei von Hand angepreßt.

Ein Stück Tesakrepp bzw. Folie wird nach 1h, 3h, 6h und 24h entfernt und sofort sowie nach 60 min. die Markierung auf der Lackoberfläche beurteilt.

## Auswertung:

25 Markierung Kennzahl nach DIN 53 230

	nicht markiert	0
	sehr leicht markiert	1
	leicht markiert	2
30	markiert	3
	stark markiert	4
	sehr stark markiert	5

Verlauf

Prüftafeln werden siehe Beschreibung Abklebetest präpariert und visuell ausgewertet.

5

Verlauf

Kennzahl nach DIN 53 230

	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
10	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
	sehr schlecht	5

15 Spritznebelaufnahme

Verwendung von Spachteltafeln mit 6 Bohrungen mit einem Durchmesser von 8 mm im mittleren Bereich der Tafel.

- 20 Der Decklack wird nach zwei konventionell applizierten Spritzgängen ein drittes Mal keilförmig von links nach rechts, d.h. links - dickschichtiger Auftrag, rechts - dünnschichtiger Auftrag, eingespritzt. Nach 30 min. wird in die rechte Hälfte der Tafel eingenebelt.
- 25 Während des Spritzauftrags und während der Trocknung hängen die Tafeln senkrecht.

- Zur Auswertung befinden sich die Spachteltafeln auf einer geneigten Haltevorrichtung in einem Winkel von
- 30 30°.

Beurteilung der rechten Seite, visuell:

35

## Spritznebelaufnahme

Kennzahl nach DIN 53 230

	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
5	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
	sehr schlecht	5

10 Lösemittel-Beständigkeit:

Prüftafeln werden siehe Beschreibung Abklebetest präpariert.

- 15 Es wird ein Papiertuch mit Lösemittel getränkt und mit 10 Doppelhüben und leichtem Andruck über die Oberfläche gewischt. Danach wird die Fläche mit einem separaten Tuch getrocknet und sofort die Vermattung visuell beurteilt.

20

Auswertung:

## Vermattung

Kennzahl nach DIN 53 230

25	ausgezeichnet	0
	sehr gut	1
	gut	2
	mäßig	3
	schlecht	4
30	sehr schlecht	5

#### Zusammenfassung der Prüfergebnisse:

- Die Spritznebelaufnahme ist bei den erfindungsgemäßen Beispielen und im nicht siloxan-modifizierten Vergleichsbeispiel akzeptabel; eine Verbesserung der Spritznebelaufnahme läßt sich aber mit sinkendem Siloxangehalt beobachten. Die Vergleichsbeispiele V2 und V3 sind in ihrer Spritznebelaufnahme nicht akzeptabel.
- Der Verlauf ist ab einer Note >3 in der Praxis nicht mehr akzeptabel, was die Beschichtungsmittel auf Basis V2 und V3 für eine Anwendung ausschließt. Es ist weiterhin auch festzustellen, daß der Verlauf mit zunehmendem Siloxananteil schlechter wird. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auf Basis E1 ist trotz schlechten Verlaufs aufgrund der besonders guten Lösemittelbeständigkeit noch bedingt einsetzbar.

- Die Lösemittelbeständigkeit der Beschichtungen ist nur bei einer Beurteilung  $\leq 2$  anforderungsgemäß. Hier erfüllen alle Beispiele mit Ausnahme des nicht siloxan-modifizierten Bindemittels V1 die Anforderungen. Bei einer Note >2 sind Vermattungserscheinungen der resultierenden Beschichtungsmittel zu beobachten.

- Als wichtigstes Beurteilungskriterium der geprüften Beschichtungen muß der Abklebtest angesehen werden. Für akzeptable Beschichtungen muß die Bewertung  $\leq 2 - 3$  betragen. Während die auf V1 basierende Beschichtung eine völlig unzureichende und die auf den Vergleichsbeispielen V2 und V3 basierenden Beschichtungen eine unzureichende Abklebebeständigkeit aufweisen, führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel zu einer guten Abklebebeständigkeit.

35

## Patentansprüche:

## 1. Beschichtungsmittel, enthaltend

5 (A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel,

10 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

15 (a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

20 (a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt  
25 und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester  
30 einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem  
35 Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten

Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

- 5 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 10 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül
- 15 oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- 20 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 25 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge
- 30 an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.

## 2. Beschichtungsmittel, enthaltend

35



(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz,

(B) mindestens ein Isocyanatvernetzungsmittel und

5

(C) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges, polyestermodifiziertes Polyacrylatharz

dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators

(a1) ein von (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) verschiedener, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbarer, im wesentlichen carboxylgruppenfreier (Meth)acrylsäureester oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

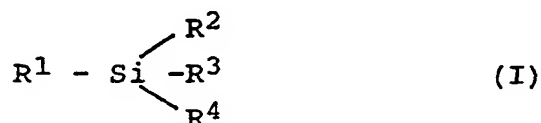
(a2) ein mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, von (a3) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

(a3) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

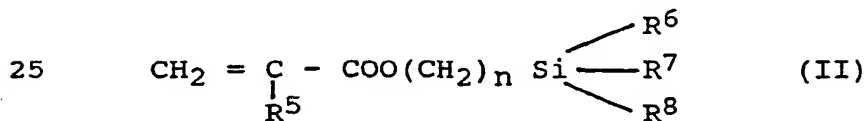
- 5 (a4) ggf. ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (a1), (a2), (a3), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 10 (a5) ein Polysiloxanmakromonomer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül oder mit im Mittel 0,5 bis 2,5 Epoxidgruppen pro Molekül oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,
- 15 (a6) ein vinylaromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- 20 (a7) ggf. ein mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbares, von (a1), (a2), (a3), (a5) und (a6) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 25 polymerisiert werden, wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl und Säurezahl aufweist und wobei die Menge an Komponente (a5) weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.
- 30
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Komponente (a5) weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-%, jeweils
- 35 bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung

des Polyacrylatharzes (A) eingesetzten Monomeren, beträgt.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a<sub>5</sub>), die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)

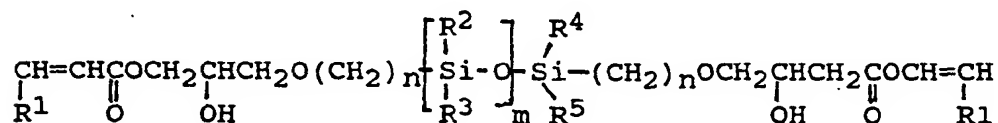


- in welcher R<sup>1</sup> eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils für einen Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt durch die Formel (II)



- in welcher R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils für Halogen, OH- oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> oder R<sup>8</sup> OH- oder eine Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A)  
hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder  
mehrerer Poly-siloxanmakromonomerer (a5) der folgenden  
5 Formel (I)



mit

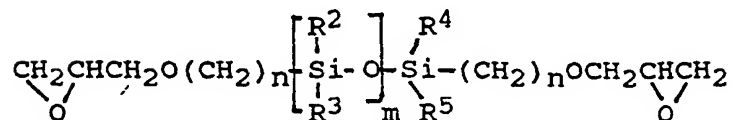
$\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$  gleiche oder verschiedene  
aliphatische Kohlenwasser-  
stoffreste mit 1 bis 8  
C-Atomen, insbesondere  
Methyl, oder Phenylrest

$n = 2$  bis 5, bevorzugt 3

$m = 8$  bis 80

oder unter Verwendung eines oder mehrerer Polysi-  
loxanmakromonomerer (a5) der folgenden Formel (II)



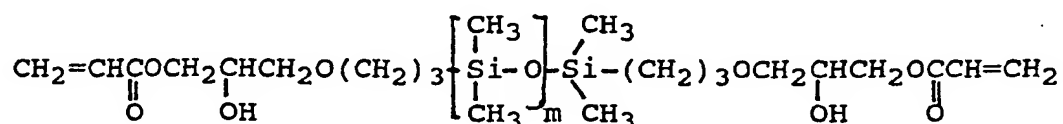
mit  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$  gleiche oder verschiedene  
aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8  
C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest.

$n = 2$  bis 5, bevorzugt 3

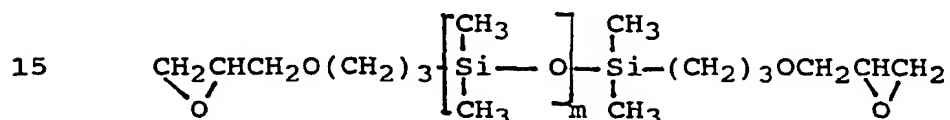
$m = 8$  bis 50.

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a5) der folgenden Formel

5



10 mit  $m \approx 30$  bis 50 oder unter Verwendung eines oder  
mehrerer Polysiloxanmakromonomerer (a5) der folgenden  
Formel



mit  $m = 50$  und einem Epoxyäquivalentgewicht von 1900.

20 7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A)  
hergestellt worden ist unter Verwendung eines Polysiloxanmakromonomeren (a5) mit 0,5 bis 1,5, im Mittel mit  
einer Methacryloylendgruppe und mit einem zahlenmittleren  
25 Molekulargewicht von 5.000.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A)  
hergestellt worden ist durch Polymerisation von  
30 a1) 5 bis 74 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, der  
Komponente (a1),

- (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, der Komponente (a2),  
(a3) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a3),  
5 (a4) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, der Komponente (a4),  
(a5) weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7, der Komponente (a5),  
10 (a6) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a6) und  
(a7) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, der Komponente (a7),  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten  
15 (a1) bis (a7) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (A), das Isocyanatvernetzungsmittel (B), ggf. das hydroxylgruppenhaltige, polyestermodifizierte Polyacrylatharz (C), ein oder mehrere organische Lösemittel, ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe gemischt und ggf. dispergiert werden.  
20  
25

10. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem  
30  
(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,  
(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,  
35 (3) auf die so erhaltene Basisschicht ein transparenter Decklack, der

- (A) ein Hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz,
- (B) ein Vernetzungsmittel sowie ggf.
- (C) ein Hydroxylgruppenhaltiges, Polyestermodifiziertes Polyacrylatharz

5 enthält, aufgebracht wird und anschließend  
(4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen  
gehärtet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8  
10 eingesetzt wird.

11. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klarlack oder insbesondere als pigmentierter Decklack, insbesondere im Bereich  
15 der Autoreparaturlackierung.

## IN NATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT, EP 96/02153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G18/62 C09D151/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 550 259 (NIPPON PAINT) 7 July 1993 see page 2, line 49 - page 9, line 51; claims 1-7; examples H,8 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19 April 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149525n, SUKEJIMA ET AL: "ACRYLIC POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS" XP000404729 see abstract & JP,A,04 292 674 (KANSAI PAINT) ---	1
A	EP,A,0 449 613 (SHIN-ETSU) 2 October 1991 see page 2, line 30 - page 11, line 40; claims --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1996

Date of mailing of the international search report

02.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02153

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 673 718 (RYNTZ ET AL) 16 June 1987 see column 1, line 65 - column 11, line 49 & US,A,4 754 014 cited in the application ---	1
A	DE,A,41 24 167 (SYNTHOPOL) 21 January 1993 cited in the application see page 2, line 1 - page 5, line 29; claims 1-8 ---	1
A	DE,A,41 19 857 (BASF) 24 December 1992 see page 2, line 1 - page 11, line 23 & WO,A,92 22615 cited in the application -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## IN NATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-550259	07-07-93	JP-A-	5179145	20-07-93
		AU-B-	667854	18-04-96
		AU-A-	3045192	01-07-93
		DE-D-	69210379	05-06-96
		US-A-	5338799	16-08-94
-----				
EP-A-449613	02-10-91	JP-A-	3281516	12-12-91
		JP-B-	7098850	25-10-95
		DE-D-	69112682	12-10-95
		DE-T-	69112682	02-05-96
		US-A-	5256739	26-10-93
-----				
US-A-4673718	16-06-87	CA-A-	1324695	23-11-93
		EP-A-	0284679	05-10-88
		AU-B-	586082	29-06-89
		AU-A-	7106987	01-09-88
		JP-B-	2521285	07-08-96
		JP-A-	63268720	07-11-88
		US-A-	4754014	28-06-88
		US-A-	4804732	14-02-89
-----				
DE-A-4124167	21-01-93	AU-B-	651901	04-08-94
		AU-A-	1968492	21-01-93
		CA-A-	2074104	21-01-93
		EP-A-	0528169	24-02-93
		NZ-A-	243485	27-06-94
		US-A-	5476898	19-12-95
-----				
DE-A-4119857	24-12-92	AT-T-	132890	15-01-96
		BR-A-	9206159	10-10-95
		DE-D-	59205035	22-02-96
		WO-A-	9222615	23-12-92
		EP-A-	0589913	06-04-94
		ES-T-	2085625	01-06-96
		JP-B-	7116401	13-12-95
		JP-T-	6503378	14-04-94
		JP-T-	6505465	23-06-94
-----				

## INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 96/02153

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G18/62 C09D151/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 550 259 (NIPPON PAINT) 7.Juli 1993 siehe Seite 2, Zeile 49 - Seite 9, Zeile 51; Ansprüche 1-7; Beispiele H,8 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19.April 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149525n, SUKEJIMA ET AL: "ACRYLIC POLYURETHANE COATING COMPOSITIONS" XP000404729 siehe Zusammenfassung & JP,A,04 292 674 (KANSAI PAINT) ---	1
A	EP,A,0 449 613 (SHIN-ETSU) 2.Oktober 1991 siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 11, Zeile 40; Ansprüche --- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02.10.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 673 718 (RYNTZ ET AL) 16.Juni 1987 siehe Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 11, Zeile 49 & US,A,4 754 014 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	DE,A,41 24 167 (SYNTHOPOL) 21.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 29; Ansprüche 1-8 ---	1
A	DE,A,41 19 857 (BASF) 24.Dezember 1992 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 23 & WO,A,92 22615 in der Anmeldung erwähnt -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 96/02153

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-550259	07-07-93	JP-A- 5179145	20-07-93
		AU-B- 667854	18-04-96
		AU-A- 3045192	01-07-93
		DE-D- 59210379	05-06-96
		US-A- 5338799	16-08-94
EP-A-449613	02-10-91	JP-A- 3281516	12-12-91
		JP-B- 7098850	25-10-95
		DE-D- 69112682	12-10-95
		DE-T- 69112682	02-05-96
		US-A- 5256739	26-10-93
US-A-4673718	16-06-87	CA-A- 1324695	23-11-93
		EP-A- 0284679	05-10-88
		AU-B- 586082	29-06-89
		AU-A- 7106987	01-09-88
		JP-B- 2521285	07-08-96
		JP-A- 63268720	07-11-88
		US-A- 4754014	28-06-88
		US-A- 4804732	14-02-89
DE-A-4124167	21-01-93	AU-B- 651901	04-08-94
		AU-A- 1968492	21-01-93
		CA-A- 2074104	21-01-93
		EP-A- 0528169	24-02-93
		NZ-A- 243485	27-06-94
		US-A- 5476898	19-12-95
DE-A-4119857	24-12-92	AT-T- 132890	15-01-96
		BR-A- 9206159	10-10-95
		DE-D- 59205035	22-02-96
		WO-A- 9222615	23-12-92
		EP-A- 0589913	06-04-94
		ES-T- 2085625	01-06-96
		JP-B- 7116401	13-12-95
		JP-T- 6503378	14-04-94
		JP-T- 6505465	23-06-94

